

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017404

International filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-428254
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

07.1.2005

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

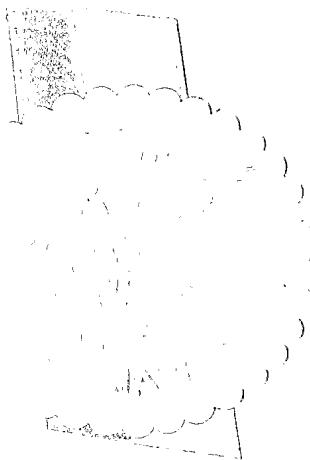
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年12月24日
Date of Application:

出願番号 特願2003-428254
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-428254]

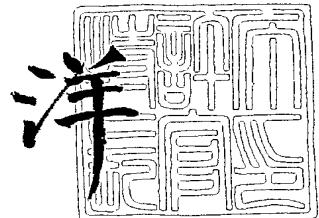
出願人 京セラ株式会社
Applicant(s):



2004年12月1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3109292

【書類名】 特許願
【整理番号】 0000335771
【提出日】 平成15年12月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05B 3/00
【発明者】
【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場
内
【氏名】 長迫 竜一
【特許出願人】
【識別番号】 000006633
【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
【氏名又は名称】 京セラ株式会社
【代表者】 西口 泰夫
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005337
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

セラミック体中にW、Mn、Re等の高融点金属を主成分とする発熱抵抗体を埋設し、該発熱抵抗体の端部に接続する電極パッド上に1次メッキ層を介してリード部材をロウ材により固定し、ロウ材保護の為に2次メッキを施したセラミックヒータにおいて、上記2次メッキ層中へのロウ材成分の拡散層が $1 \mu m$ 以上でかつ前記2次メッキ層におけるロウ材成分の拡散していない層の厚みが表面から $1 \mu m$ 以上であることを特徴とするセラミックヒータ。

【請求項2】

前記2次メッキ層の粒子径が $5 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のセラミックヒータ。

【書類名】明細書

【発明の名称】セラミックヒータ

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車用の空燃比検知センサ加熱用ヒータや気化器用ヒータ、半田ごて用ヒータなどに使用するセラミックヒータに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、アルミナを主成分とするセラミックス中に、W、Re、Mo等の高融点金属からなる発熱抵抗体を埋設してなるアルミナセラミックヒータが、一般的に用いられている。

【0003】

例えば、円柱状のセラミックヒータを製造する場合は、図1に示すようにセラミックロッド2とセラミックシート3を用意し、セラミックシート3の一方面にW、Re、Mo等の高融点金属のペーストを印刷して発熱抵抗体4とリード引出部5を形成した後、これらを形成した面が内側となるようにセラミックシート3を上記セラミックロッド2の周囲に巻付け、全体を焼成一体化することによりセラミックヒータ1を得ることができる。

【0004】

この時、セラミックシート3上には、発熱抵抗体4に直接リード引出部5が接続され、該リード引出部5の末端にスルーホール6が形成され裏面の電極パッド7と該リード引出部5がスルーホール6で接続されている。スルーホール6には、必要に応じて導体ペーストが注入される。

【0005】

そして、最終的なセラミックヒータ1では、図2に示すように側面に露出した電極パッド7にリード部材9をロウ材8によりロウ付けして接合し、このリード部材9から通電することにより発熱抵抗体4が発熱するようになっていた。

【0006】

セラミックヒータ1として、上記のようにリード部材9をロウ付けせず、前記電極パッド7に外部端子を押圧するタイプのものもあるが、現在の市場動向からすると、上記のようにリード部材9をロウ付けするタイプが主流となりつつある。

【0007】

ロウ付けに際し、図2に示すように高融点金属からなる電極パッド7上には、Ni、Cr等の耐熱金属材料からなる1次メッキ層10を形成し、その上にFe-Ni合金やNi、Cr等を含有する耐熱金属材料からなるリード部材9をロウ付けし、さらにロウ材8の保護のために2次メッキ層11を施すようにしていた。

【特許文献1】特開2001-126852号

【特許文献2】特開2002-146465号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、高融点金属からなる電極パッド7上に1次メッキ層10を形成し、耐熱金属材料からなるリード部材9をロウ付けした後高温雰囲気中に放置すると、ロウ付け強度が著しく低下するものが発生するという問題があった。

【0009】

このロウ付け強度が著しく低下するものを観察すると、ロウ付け部を保護するために形成した2次メッキ層にクラックが確認されることが判った。更にこの2次メッキ層を分析するとロウ材8の成分が表面層まで拡散していることを確認できた。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明のセラミックヒータは、セラミック体中にW、Mo、Re等の高融点金属を主成

分とする発熱抵抗体を埋設し、該発熱抵抗体の端部に接続する電極パッド上に1次メッキ層を介してリード部材をロウ材により固定し、ロウ材保護の為に2次メッキ層を施したセラミックヒータにおいて、上記2次メッキ層中へのロウ材成分の拡散層が1μm以上でかつ前記2次メッキにおけるロウ材成分の拡散していない層の厚みが表面から1μm以上であることを特徴とする。

【0011】

また、本発明のセラミックヒータは、前記2次メッキ層の粒子径が5μm以下であることを特徴とする。これにより、使用中の熱サイクルに対する耐久性をさらに向上させることができる。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、セラミック体中にW、Mo、Re等の高融点金属を主成分とする発熱抵抗体を埋設し、該発熱抵抗体の端部に接続する電極パッド上に1次メッキ層を介してリード部材をロウ材により固定し、ロウ材保護の為に2次メッキを施したセラミックヒータにおいて、上記2次メッキ層中へのロウ材の拡散層が1μm以上でかつ前記2次メッキ層におけるロウ材成分の拡散していない層の厚みが表面から1μm以上とすることで、高温におけるロウ材成分の拡散していない層の厚みが表面から1μm以上とすることで、高温サイクル後の2次メッキ層表面のクラックの発生を防止するとともに、ロウ付け部の強度低下を抑制する事が可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下本発明のセラミックヒータの実施の形態を、図1を用いて説明する。これは、セラミックヒータ1の展開図を示した図である。

【0014】

セラミックシート3の表面には、発熱抵抗体4とリード引出部5が形成され、さらに、その裏面側に形成される電極パッド7との間をスルーホール6で接合した構造となってい、その裏面側に形成される電極パッド7との間をスルーホール6で接合した構造となる。こうして準備されたセラミックシート3をセラミックロッド2の表面に、前記発熱抵抗体4が内側になるように密着焼成することによりセラミックヒータ1とする。

【0015】

この焼結したセラミックヒータ1の電極パッド7には、図2に示すように焼成後1次メッキ層10を形成する。この1次メッキ層10は、リード部材9を電極パッド7の表面にロウ付けする際に、ロウ材の流れを良くし、ロウ付け強度を増すためである。通常1～5μm厚みの1次メッキ層10を形成する。1次メッキ層10の材質としては、Ni、Cr、もしくはこれらを主成分とする複合材料を使用することができる。

【0016】

この1次メッキ層10を形成する場合、メッキ厚みを管理するために、通常無電解メッキを使用する。無電解メッキを使用する場合、メッキの前処理としてPdを含有する活性キを使用する。無電解メッキを使用する場合、メッキの前処理としてPdを含有する活性キを使用する。このPdを核にして置換するように1次メッキ層10が電極パッド7の上に形成される。

【0017】

リード部材9を固定するロウ材8のロウ付け温度を1000℃程度に設定すれば、ロウ付け後の残留応力を低減できるので良い。また、湿度が高い雰囲気中で使用する場合、Au系、Cu系のロウ材を用いた方がマイグレーションが発生しにくくなるので好ましい。Au系、Cu系のロウ材を用いた方がマイグレーションが発生しにくくなるので好ましい。Au-Cuロウとしては、Au、Cu、Au-Cu、Au-Ni、Ag、Ag-Cu系の物が使用される。Au-Cuロウとしては、Au含有量が25～95重量%としAu-Niロウとしては、Au含有量が50～95重量%の成分量の物が使われる。Ag-Cuロウとしては、Ag含有量を71～73重量%とすると、共晶点の組成となりロウ付け時の昇温、降温時の異種組成の合金の生成を防止出来るために、ロウ付け後の残留応力を低減できるので良い。また、湿度が高い雰囲気中で使用する場合、Au系、Cu系のロウ材8を用いた方がマイグレーションが発生しにくくなるので好ましい。

【0018】

また、ロウ材8の表面には、高温耐久性向上及び腐食からロウ材8を保護するために通常Niからなる2次メッキ層11を形成する。

【0019】

図2(b)に示すように、2次メッキ層11はロウ材8成分の拡散していない層11aと拡散した11bが存在し、拡散していない層11aの厚みt1を表面から1μm以上とすることが良い。拡散していない層の厚みt1が1μm未満であるとNiメッキの特性が十分に示されない。例えば、ロウ材8としてAg-Cuロウを用いた場合、ロウ材8中に含まれるCu成分が2次メッキ層11のニッケルと固溶して融点が下がる。2次メッキ層11のニッケルとロウ材8に含有されるCuは、熱処理する事で全率固溶の固溶体成分を生成する。この固溶体の物理的性質は、純ニッケルと比較して融点が低くなる性質がある。Niメッキの融点が低下する事で、セラミックヒータ1を高温雰囲気中に放置したときに2次メッキ層11の被膜中にクラックが生じ、そのクラック間を酸素が侵入し、ロウ材8が酸化されロウ付け部強度が劣化する。2次メッキ層11中に拡散するロウ材8に含有されるCuは、ロウ材8としてAg-Cuロウ材を用いたときにはCuが2次メッキ層11中に拡散している。これに対しAgは、元来Niとの反応性が無いために、2次メッキ層11中への拡散しない。2次Niメッキ層11中へロウ材8に含有される成分であるCu11中への拡散させないためには、2次メッキ層11を施した後の熱処理温度を変量させることで、コントロールできる。2次メッキ層11後の熱処理の目的は、ロウ材8と2次メッキ層11との密着性を向上させるために施される。拡散量を抑えるためには、シンター温度を下げる。

【0020】

また、上記ロウ材成分の拡散した層11bの厚みt2は1μm以上とする。これはロウ材8と2次メッキ層との密着性を向上させ、メッキ剥がれを防止するためである。

【0021】

なお、2次メッキ層11の厚みは2μm~10μmの範囲が望ましい。これは、厚みが2μm未満であると耐酸化性が不十分であり、一方10μmを越えるとメタライズ層とセラミックとの熱膨張差により耐久性が劣化するためである。

【0022】

2次メッキ層11と2次メッキ層11にロウ材8成分の拡散していない層11a、拡散した層11bの層の測定は、オージェ電子分光分析法、測定装置 走査型FE-オージェ電子分光分析装置PHI製Model 1680 測定条件 加速電圧5KV 試料電流10nA での線分析方法で行った。また、測定する部位は図2a部のロウ材メニスカス中央部で行った。

【0023】

また、耐久性向上のためには、2次メッキ層11を構成する結晶の粒径を5μm以下にすることが効果的である。この粒径が5μmより大きいと、2次メッキ層11の強度が弱く脆いために高温放置環境下ではクラックの発生が確認される。また、理由は定かでないが2次メッキ層11をなす結晶の粒径が小さい方がメッキの詰まりも良いためにミクロ的な欠陥を防止出来る物と考えられる。また、2次メッキ層11をなす結晶の粒径はSEMにて単位面積当たりに含まれる粒径を測定しその平均値を平均粒径とした。算術平均に用いた粒子は20個での個数で平均粒径を求めた。この2次メッキ層11は、硼素系の無電解Niメッキを用いた。また、無電解メッキの種類は硼素系の無電解メッキの他にリン系の無電解メッキ層被覆する事も可能であるが、高温環境下で使用される可能性があるときは、通常硼素系無電解Niメッキを施すのが一般的である。2次メッキ後の熱処理温度を変量させる事で、2次メッキ層11の粒径をコントロールする事が出来る。

【0024】

次にリード部材9の材質としては、耐熱性良好なNi系やFe-Ni系合金等を使用することが好ましい。発熱抵抗体4からの熱伝達により、使用中にリード部材9の温度が上昇し、劣化する可能性があるからである。

【0025】

中でも、リード部材9の材質としてNiやFe-Ni合金を使用する場合、その平均結晶粒径を400μm以下とすることが好ましい。前記平均粒径が400μmを越えると、使用時の振動および熱サイクルにより、ロウ付け部近傍のリード部材9が疲労し、クラックが発生するので好ましくない。他の材質についても、例えばリード部材9の粒径がリード部材9の厚みより大きくなると、ロウ材8とリード部材9の境界付近の粒界に応力が集中して、クラックが発生するので好ましくない。

[0 0 2 6]

なお、ロウ付けの際の熱処理は、試料間のバラツキを小さくするためには、ロウ材8の融点より十分余裕をとった高めの温度で熱処理する必要があるが、リード部材9の平均結晶粒径を400μm以下と小さくするためには、ロウ付けの際の温度をできるだけ下げ、処理時間を短くすればよい。

[0 0 2 7]

また、セラミックヒータ1の材質としては、Al₂O₃ 88～95重量%、SiO₂ 2～7重量%、CaO 0.5～3重量%、MgO 0.5～3重量%、ZrO₂ 1～3重量%からなるアルミナを使用することが好ましい。Al₂O₃ 含有量をこれより少なくする、ガラス質が多くなるため通電時のマイグレーションが大きくなるので好ましくない。また、逆にAl₂O₃ 含有量をこれより増やすと、内蔵する発熱抵抗体4の金属層内に拡散するガラス量が減少し、セラミックヒータ1の耐久性が劣化するので好ましくない。ここで、セラミックスとしてアルミナの例を示したが、本発明で示したことは、アルミナ質セラミックスに限定されることではなく、窒化珪素質セラミックス、窒化アルミニウム質セラミックス、炭化珪素質セラミックス等、また、セラミックヒータ1のみならず、Au系のロウ付けを実施する全てのものに当てはまる現象である。

[0 0 2 8]

セラミックヒータ1の形状としては、円筒および円柱状に加え、板状のものであっても構わない。

[0 0 2 9]

板状のセラミックヒータ1の製法について説明すると、セラミックシート3の表面にW、Mo、Re等の高融点金属を主成分とするペーストを用いて発熱抵抗体4、リード引出部5、およびスルーホール6を形成し、その裏面には電極パッド7を形成する。そして、発熱抵抗体4を形成した面にさらに別のセラミックシート3を重ねて密着し、1500～1600℃の還元雰囲気中で焼成することにより、板状のセラミックヒータ1とする。また、焼成後、電極パッド7の上には1次メッキ層を形成し、リード部材9をロウ材8で固定した後、さらにロウ材8の上に2次メッキ層11を形成する。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 3 & 0 \end{bmatrix}$$

また、セラミックヒータ1の寸法については、例えば外径ないしは幅が2～20mm、長さが40～200mm程度にすることが可能である。自動車の空燃比センサ加熱用のセラミックヒータ1としては、外径ないしは幅が2～4mm、長さが50～65mmとすることが好ましい。

[0 0 3 1]

【实施例】

【0 0 3 2】

Al_2O_3 を主成分とし、 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 ZrO_2 を合計 10 重量%以内に調節したセラミックシート 3 を準備し、この表面に、W-R_e からなる発熱

抵抗体4とWからなるリード引出部5をプリントした。また、裏面には電極パッド7をプリントした。発熱抵抗体4は、発熱長さ5mmで4往復のパターンとなるように作製した。

【0033】

そして、Wからなるリード引出部5の末端には、スルーホール6を形成し、ここにペーストを注入する事により電極パッド7とリード引出部5間の導通をとった。スルーホール6の位置は、ロウ付けを実施した場合にロウ付け部8の内側に入るよう形成した。こうして準備したセラミックシート3をセラミックロッド2の周囲に密着し、1500～1600°Cで焼成することにより、セラミックヒータ1とした。

【0034】

その後、電極パッド7の表面にPdを含む活性液を用いた活性化処理を実施し、厚み3μmの無電解Niメッキからなる1次メッキ層10を形成し、Au-Cuロウを用いて1020°CでFe-Ni-Co合金からなるリード部材9をロウ付けした。その後2次メッキ層11を厚み6μmの無電解Niメッキを施した。そしてH2-N2気流中の熱処理温度を600°C、700°C、800°C、900°Cと変量し、各々50本のサンプルを作製し、熱処理後の製品を輪切り方向でクロス研磨にて分析用サンプルを作製した。

【0035】

なお、オージェ電子分光分析法、測定装置 走査型FE-オージェ電子分光分析装置PHI Model 1680 測定条件 加速電圧5KV 試料電流 10nAで2次メッキ層11の厚み、及び2次メッキ層11にロウ材8成分の拡散した11bを線分析結果より測定した。

【0036】

これらの結果を、表1に示した。

【表1】

| サンプルNO | 熱処理温度 [°C] | ロウ材非拡散厚みt1 | | ロウ材拡散層厚みt2 [μm] |
|--------|---------------|------------|------|--------------------|
| | | [μm] | [μm] | |
| 1 | 無し | 5 | 0 | |
| 2 | 500 | 4.9 | 0.1 | |
| 3 | 600 | 4 | 1.0 | |
| 4 | 650 | 2.6 | 1.4 | |
| 5 | 700 | 2.9 | 2.1 | |
| 6 | 750 | 2 | 3 | |
| 7 | 800 | 1.5 | 3.5 | |
| 8 | 850 | 0.5 | 4.5 | |
| 9 | 900 | 0.1 | 4.9 | |
| 10 | 950 | 0 | 5 | |

*は本発明の範囲外である。

【0037】

表1から判るように、熱処理温度の低い域では、2次メッキ層11中のロウ材8に含有される成分の拡散は確認できない。但し、熱処理温度が高くなると2次メッキ層11中にロウ材8中に含まれる元素であるCuが拡散していることを確認できる。

【0038】

また、2次メッキ後の熱処理は、2次メッキ層11とロウ材8の密着性向上の為に施される。その効果を確認するために、各サンプル、リード部材9の屈曲試験を行い2次メッキ層11の剥がれが発生するか否かの確認を行った。この試験の評価方法は、リード部材9を90°方向に3往復の屈曲を行い、双眼の10倍に拡大し、2次メッキ層11の剥がれが発生しているか否かの判断を行った。

【0039】

これらの結果を、表2に示した。

【表2】

| サンプルNo | 熱処理温度 [°C] | 屈曲後の メッキの剥がれの有無 |
|--------|---------------|-----------------|
| 1 | 無し | 有り |
| 2 | 500 | 有り |
| 3 | 600 | 無し |
| 4 | 650 | 無し |
| 5 | 700 | 無し |
| 6 | 750 | 無し |
| 7 | 800 | 無し |
| 8 | 850 | 無し |
| 9 | 900 | 無し |
| 10 | 950 | 無し |

【0040】

表2から判るように、熱処理の低い温度では、リード部材9を屈曲後にリード部材9に施されている2次メッキ層11の剥がれが生じていることを確認できた。500°C以下の低い温度で熱処理したNo. 1, 2は、2次メッキ層11中へのロウ材8の拡散層が形成されなかった為に熱処理効果が十分に現れず、2次メッキ層11とロウ材8との密着性向上に影響していないことを確認できた。これに対し、熱処理温度を600°C以上としたNo. 3~10にはNiメッキの剥がれは発生しないことが判った。これは、密着性向上させるための拡散層が形成されている為と考える。

【0041】

Niメッキ中へのロウ材8に含有される成分の拡散量の品質への影響を確認するために、各サンプルを、400°C-R.T. 霧囲気中のサイクル試験を実施し その後の表面のクラックの有無、及びリード部材9の引っ張り強度を確認した。

【0042】

これら結果を、表3に示した。

【表3】

| サンプルNo | 熱処理温度 [°C] | 400°C-3000サイクル 後 | |
|--------|---------------|------------------|------------|
| | | クラック有無 | ロウ材部引っ張り強度 |
| 1 | 無し | 無し | 2.0Kgf |
| 2 | 500 | 無し | 2.5Kgf |
| 3 | 600 | 無し | 4.0Kgf |
| 4 | 650 | 無し | 4.3Kgf |
| 5 | 700 | 無し | 4.7Kgf |
| 6 | 750 | 無し | 5.1Kgf |
| 7 | 800 | 無し | 5.0Kgf |
| 8 | 850 | 有り | 2.0Kgf |
| 9 | 900 | 有り | 1.8Kgf |
| 10 | 950 | 有り | 2.0Kgf |

【0043】

表3から判るように、2次メッキ層11におけるロウ材8に含有される成分の拡散していない層の厚みが表面から1μm以下であるNo. 8, 9, 10では、メッキ被膜中にロウ材8に含有される成分が十分に拡散しているために高温耐久後リード部材9の引っ張り強度が低下している事を確認できた。この試料を観察すると2次メッキ層11の表面にクラックが発生していることを確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】(a)は本発明のセラミックヒータの一実施形態を示す斜視図、(b)はその展開斜視図である。

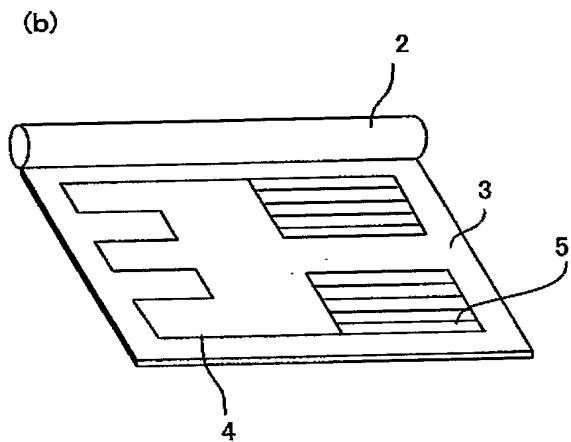
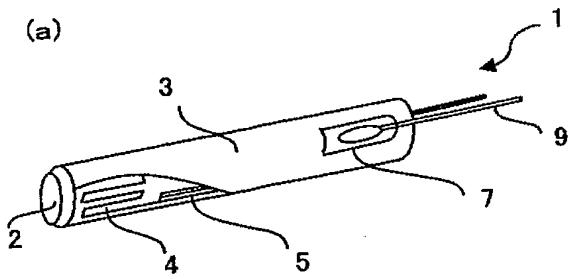
【図2】(a)は本発明のセラミックヒータにおける電極パッド周辺の部分断面図、(b)はその拡大断面図である。

【符号の説明】

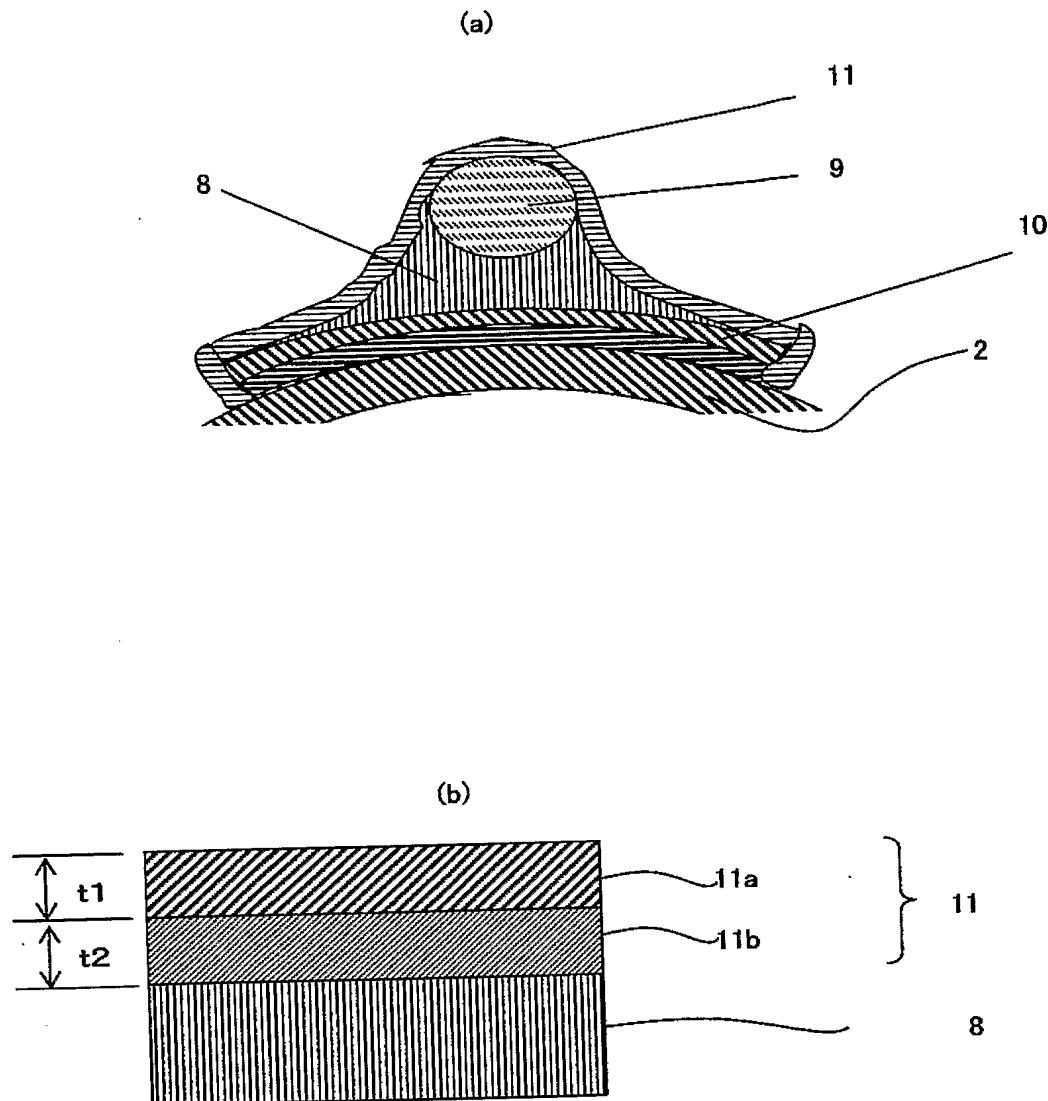
【0045】

- 1：セラミックヒータ
- 2：セラミックロッド
- 3：セラミックシート
- 4：発熱抵抗体
- 5：リード引き出し部
- 6：スルーホール
- 7：電極パッド
- 8：ロウ材
- 9：リード部材
- 10：1次メッキ
- 11：2次メッキ
- 11a：ロウ材未拡散層
- 11b：ロウ材拡散層

【書類名】 図面
【図1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】高融点金属からなる電極パッド上に1次メッキ層を形成し、耐熱金属材料からなるリード部材をロウ付けした後高温雰囲気中に放置すると、ロウ付け強度が著しく低下するものが発生するという問題があった。

【解決手段】2次メッキ層中へのロウ材の拡散層が $1 \mu\text{m}$ 以上でかつ前記2次メッキ層におけるロウ材成分の拡散していない層の厚みが表面から $1 \mu\text{m}$ 以上とする。

【選択図】図1

特願 2003-428254

出願人履歴情報

識別番号

[000006633]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1998年 8月21日

住所変更

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

京セラ株式会社